

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
C23C 16/44  
H01L 21/205

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平6-98687

(22) 出願日 平成6年(1994)5月12日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 水越 克郎

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株

式会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 本郷 幹雄

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株

式会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 高田 敦仁

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株

式会社日立製作所生産技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 秋本 正実

最終頁に続く

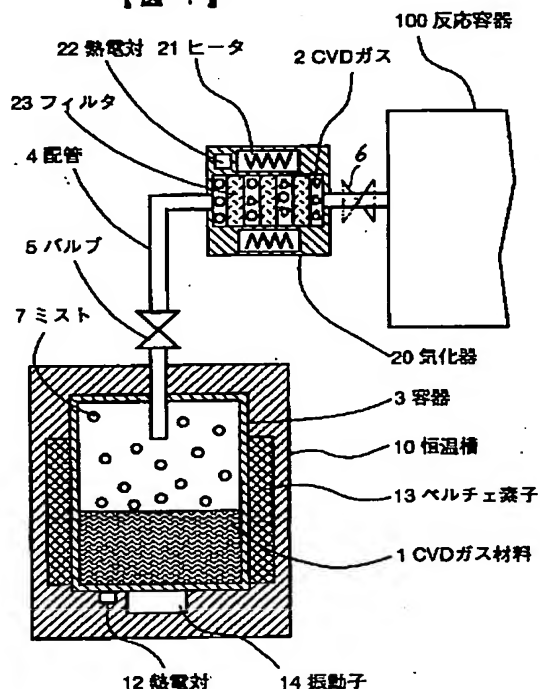
(54) 【発明の名称】 CVDガス供給装置

(57) 【要約】

【目的】 温度に対して不安定なCVDガス材料を、品質劣化させることなく安定して供給し得るCVDガス供給装置の提供。

【構成】 固体または液状のCVDガス材料を収納する容器と、該容器内のCVDガス材料を設定温度に保つための恒温槽と、CVDガス材料を加熱してガス化する加熱手段とを備え、ガス化されたCVDガスを成膜処理を行う反応容器内に配管を介して供給するCVDガス供給装置において、前記恒温槽に前記容器内のCVDガス材料を冷却して低温保管する冷却手段を設ける。

【図1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体または液状のCVDガス材料を収納する容器と、該容器内のCVDガス材料を設定温度に保つための恒温槽と、CVDガス材料を加熱してガス化する加熱手段とを備え、ガス化されたCVDガスを成膜処理を行う反応容器内に配管を介して供給するCVDガス供給装置において、前記恒温槽に前記容器内のCVDガス材料を冷却して低温保管する冷却手段を設けたことを特徴とするCVDガス供給装置。

【請求項2】 液状のCVDガス材料を収納する容器と、該容器内のCVDガス材料を設定温度に保つための恒温槽とを備え、ガス化されたCVDガスを成膜処理を行う反応容器内に配管を介して供給するCVDガス供給装置において、前記容器内の液状のCVDガス材料をミスト化するための加振手段と、該ミスト化されたCVDガス材料を導入し、かつ加熱してガス化するための加熱手段と、前記恒温槽に前記容器内のCVDガス材料を冷却して低温保管する冷却手段とを設けたことを特徴とするCVDガス供給装置。

【請求項3】 前記CVDガス材料をミスト化するための加振手段が、CVDガス材料を収納する容器に超音波振動を与える振動子からなる請求項2記載のCVDガス供給装置。

【請求項4】 液状のCVDガス材料を収納する容器と、該容器内のCVDガス材料を設定温度に保つための恒温槽とを備え、ガス化されたCVDガスを成膜処理を行う反応容器内に配管を介して供給するCVDガス供給装置において、前記容器内の液状のCVDガス材料をミスト化するための加振手段と、該ミスト化されたCVDガス材料を導入し、かつ加熱してガス化するための加熱手段と、前記容器内に充填したCVDガス材料の残量を振動子により検知する残量検知手段と、前記恒温槽に前記容器内のCVDガス材料を冷却して低温保管する冷却手段とを設けたことを特徴とするCVDガス供給装置。

【請求項5】 前記CVDガス材料の残量検知手段が、振動子への通電電流、またはCVDガス材料の液面からの反射波をモニタする手段からなる請求項4記載のCVDガス供給装置。

【請求項6】 前記CVDガス材料を収納する容器が、その内壁にフィン状または柱状の突起を形成し、あるいはその内壁を波形に形成されてなる請求項1、2または4記載のCVDガス供給装置。

【請求項7】 前記CVDガス材料の冷却手段が、CVDガス材料を収納する容器の周囲に接触させて設けたベルチェ素子、または冷媒を用いた構成からなる請求項1、2または4記載のCVDガス供給装置。

【請求項8】 容器内に収納された固体または液状のCVDガス材料より発生したCVDガスを、成膜処理を行う反応容器内に配管を介して供給するCVDガス供給装置において、一方の側面をバルブを介設した配管を介し

て前記反応容器に接続され、他方の側面をバルブを介設した配管を介して排気手段に接続されたチャンバと、品質劣化開始前にほぼ全量消費可能な程度の少量のCVDガス材料を封入し、前記チャンバの下部にOリングを介して着脱可能に装着された密封容器と、前記チャンバ内を移動可能な開封子を有し該開封子により前記密封容器を大気から隔離状態で開封する開封手段とを備えたことを特徴とするCVDガス供給装置。

【請求項9】 前記CVDガス材料を封入した密封容器が、ガラスアンプルからなり、該ガラスアンプルを収納した収納容器を介して前記チャンバの下部に装着される請求項8記載のCVDガス供給装置。

【請求項10】 前記CVDガス材料を封入した密封容器が、容器本体、軟性材料または脆性材料からなる中ブタおよび該中ブタを容器本体に固定するスクリュウキャップにより構成された小口容器からなる請求項8記載のCVDガス供給装置。

【請求項11】 前記密封容器の中ブタが、各種ゴムまたは樹脂の軟性材料からなる請求項10記載のCVDガス供給装置。

【請求項12】 前記密封容器の中ブタが、ガラスまたはセラミックの脆性材料からなる請求項10記載のCVDガス供給装置。

【請求項13】 前記CVDガス材料を封入した容器または該容器を収納した容器が、該容器の少なくともその一部に、該容器内のCVDガス材料の残量を外部より視認可能な透明体部を形成してなる請求項1、2、8、9または10記載のCVDガス供給装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体の製造等に用いられるCVD装置の反応容器に、CVDガス材料を供給するCVDガス供給装置に係り、特に、温度に対して不安定なCVDガス材料を、その品質を劣化させることなく前記反応容器内に供給するのに好適なCVDガス供給装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 CVD (Chemical Vapor Deposition: 化学気相成長) 法は、試料をCVDガス供給装置より供給されたCVDガス材料雰囲気中に置き、試料に熱あるいは光等のエネルギーを与えることでCVDガスを分解し、試料表面に金属膜や絶縁膜等の膜形成を行う方法である。

【0003】 前記形成される膜は、使用するガス材料によって多種多様であることから、ガス材料は用途に応じて選択して使用される。例えば、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ からはMo、 $\text{W}(\text{CO})_6$ や $\text{WF}_6$ からはW、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ や $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ からはAl、といった金属膜が得られる。また、 $\text{SiH}_4$ と $\text{N}_2\text{O}$ との混合ガスや $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ からは $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiH}_4$ と $\text{NH}_3$ との混合ガスからは $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、

といった絶縁膜が得られる。

【0004】また、CVD法による膜形成は、ウエハ等に対する大面積の成膜のみならず、集束したレーザ光あるいはイオンビーム等を、局所的に走査して上記金属膜を試料上に線状に形成することにより、選択的に配線を付加形成することも可能なことから、レーザ協会会報第12巻 第2号 第1頁乃至第6頁(1987年4月発行)等において述べられている如く、半導体装置の修正等に応用されている。その場合、最近では、低抵抗を得るためにAuやPt等の貴金属を配線材料とすべく、材料ガスにAu(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>、Au(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>F)<sub>2</sub>、Pt(PF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>等の何れかをを用い、該材料ガス雰囲気中でレーザ光を照射してAu配線あるいはPt配線の形成を行っている例が、Thin Solid Films. 218(1992) 第80頁乃至94頁あるいはJ. Vac. Sci. Technol. B4(5) Sep/Oct 1986 第1187頁乃至第1191頁等に記載されている。

【0005】つぎに、CVDガス供給手段としては、上記ガス材料のうちMo(CO)<sub>6</sub>やW(CO)<sub>6</sub>等のように、室温における蒸気圧が低い材料からのCVDガスを反応容器中に供給する手段として以下のものが知られている。その一つは、特開昭60-196942号公報や特開平1-71149号公報等にて開示されている如く、CVDガス材料を収納した容器及び反応容器までの配管にヒータ及び熱電対を備え、所定温度まで加熱可能としたものであり、CVDガス材料が固体であっても液体であっても使用可能な例である。

【0006】また、Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>等のような液体材料に対しては、該液体材料を収納するバブラーと呼ばれる収納容器と、該容器内にバブリング用ガスを導入するための配管と、バブリングにより発生したCVDガスを反応容器中に導入するための取り出し配管と、上記収納容器を一定温度に保つためにヒータ及び熱電対を備えた恒温槽を基本構成とするペーパライザーが一般的なCVDガス供給装置として知られている。そして、この様なペーパライザーからのCVDガスの供給圧力を精度良く制御するために、取り出し配管の温度を収納容器内の液体材料よりも低く保つ手段と、取り出し配管内に再液化した液体材料を排出させる手段とを付加したものが特開平4-164325号公報に開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記した従来例において、Mo(CO)<sub>6</sub>、W(CO)<sub>6</sub>、WF<sub>6</sub>、Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>、Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、SiH<sub>4</sub>、Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、といったガス材料は、室温中に長時間放置していても特に問題は生じない。むしろ上述の如く、室温における蒸気圧が低いCVDガス材料に対しては、該材料の収納容器を加熱して供給の安定化を図っている。

【0008】しかし上記材料に対し、Au(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>、Au(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>F)<sub>2</sub>、Pt(PF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>等の貴金属を析出させるためのガス材料は、温度に対して不

安定なものが多く、室温以下、理想としては0℃以下での保管を必要としている。そのため、多量の材料を容器内に収納し、Mo(CO)<sub>6</sub>やW(CO)<sub>6</sub>等のように長時間の室温中放置や、加熱を行った場合には、容器中のCVDガス材料が劣化し、正常な成膜ができなくなる恐れがあった。

【0009】本発明は、上記従来技術の問題点に鑑み、温度に対して不安定なCVDガス材料を、品質を劣化させることなく安定して供給し得るCVDガス供給装置を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明のCVDガス供給装置は、固体または液状のCVDガス材料を収納する容器と、該容器内のCVDガス材料を設定温度に保つための恒温槽と、CVDガス材料を加熱してガス化する加熱手段とを備え、ガス化されたCVDガスを成膜処理を行う反応容器内に配管を介して供給するCVDガス供給装置において、前記恒温槽に前記容器内のCVDガス材料を冷却して低温保管する冷却手段を設ける構成にしたものである。

【0011】CVDガス材料が液状の場合は、液状のCVDガス材料を収納する容器と、該容器内のCVDガス材料を設定温度に保つための恒温槽とを備え、ガス化されたCVDガスを成膜処理を行う反応容器内に配管を介して供給するCVDガス供給装置において、前記容器内の液状のCVDガス材料をミスト化するための加振手段と、該ミスト化されたCVDガス材料を導入し、かつ加熱してガス化するための加熱手段と、前記恒温槽に前記容器内のCVDガス材料を冷却して低温保管する冷却手段とを設ける構成にしたものである。

【0012】そして、前記CVDガス材料をミスト化するための加振手段を、CVDガス材料を収納する容器に超音波振動を与える振動子からなる構成にするとよい。

【0013】また、CVDガス材料が液状の場合は、液状のCVDガス材料を収納する容器と、該容器内のCVDガス材料を設定温度に保つための恒温槽とを備え、ガス化されたCVDガスを成膜処理を行う反応容器内に配管を介して供給するCVDガス供給装置において、前記容器内の液状のCVDガス材料をミスト化するための加振手段と、該ミスト化されたCVDガス材料を導入し、かつ加熱してガス化するための加熱手段と、前記容器内に充填したCVDガス材料の残量を振動子により検知する残量検知手段と、前記恒温槽に前記容器内のCVDガス材料を冷却して低温保管する冷却手段とを設ける構成にすることが好ましい。

【0014】そして、前記CVDガス材料の残量検知手段を、振動子への通電電流、またはCVDガス材料の液面からの反射波をモニタする手段からなる構成にすることがよい。

【0015】また、前記CVDガス材料を収納する容器

を、その内壁にフィン状または柱状の突起を形成し、あるいはその内壁を波形に形成する構成にしてもよい。

【0016】また、前記CVDガス材料の冷却手段を、CVDガス材料を収納する容器の周囲に接触させて設けたペルチェ素子、または冷媒を用いた構成にすることが望ましい。

【0017】本発明の局所成膜に好適なCVDガス供給装置は、容器内に収納された固体または液状のCVDガス材料より発生したCVDガスを、成膜処理を行う反応容器内に配管を介して供給するCVDガス供給装置において、一方の側面をバルブを介設した配管を介して前記反応容器に接続され、他方の側面をバルブを介設した配管を介して排気手段に接続されたチャンバと、品質劣化開始前にほぼ全量消費可能な程度の少量のCVDガス材料を封入し、前記チャンバの下部にOリングを介して着脱可能に装着された密封容器と、前記チャンバ内を移動可能な開封子を有し該開封子により前記密封容器を大気から隔離状態で開封する開封手段とを備える構成にしたものである。

【0018】そして、前記CVDガス材料を封入した密封容器を、ガラスアンプルとし、該ガラスアンプルを収納した収納容器を介して前記チャンバの下部に装着する構成にするとよい。

【0019】また、前記CVDガス材料を封入した密封容器を、容器本体、軟性材料または脆性材料からなる中ブタおよび該中ブタを容器本体に固定するスクリュウキャップにより構成された小口容器からなる構成にしてもよい。

【0020】そして、前記密封容器の中ブタを、各種ゴムまたは樹脂の軟性材料にしても、ガラスまたはセラミックの脆性材料にしてもよい。

【0021】さらに、前記CVDガス材料を封入した容器または該容器を収納した容器を、該容器の少なくともその一部に、該容器内のCVDガス材料の残量を外部より視認可能な透明体部を形成した構成にすることが望ましい。

【0022】

【作用】上記構成としたことにより、温度に対して不安定なCVDガス材料は、その保管時には冷却手段により低温管理されているため、温度による品質劣化が防止される。そして、CVDガス供給時のみ加熱手段を用いて上記材料を所定温度に加熱するため、材料の劣化を最小限に抑制することが可能となる。

【0023】また、CVDガス材料保管部とCVDガス発生部とを分けたことにより、温度に対して不安定なCVDガス材料を、冷却手段により常時低温管理が可能となるため温度による品質劣化が防止される。そして、CVDガス供給時には加熱手段を用いて上記材料をミスト化し、該ミスト化した材料のみを加熱手段によって気化せしめるため、CVDガスの供給量を確保することがで

き、安定して供給することが可能になる。

【0024】さらに、温度に対して不安定なCVDガス材料を品質劣化が生ずる前に使いきる程度の比較的少量をガラスアンプル等の小型容器に封入し、該容器から直接CVDガスを発生せしめているため、材料の劣化に対する配慮は必要無く、且つCVDガス材料の補充も容易になる。

【0025】

【実施例】以下、本発明の第1の実施例を図1および図3を参照して説明する。図1はCVDガス供給装置の全体構成説明図、図2はCVDガス材料を収納する容器の変形例を示す図、図3はCVDガス材料を収納する容器の他の変形例を示す図である。

【0026】本実施例は、液体状のCVDガス材料1から発生させたCVDガス2を、成膜処理を行う反応容器100内に供給するものであり、CVDガス材料1を低温保管し、かつ該ガス材料1をミスト化する手段と、該ミスト化したガス材料1をガス化する手段とから構成されている。

【0027】図1において、上記した液体状のCVDガス材料1を低温保管し、該ガス材料1をミスト化する手段は、CVDガス材料1を収納する容器3、容器3の直下に設けられて該容器3の温度をモニタするための熱電対12、容器3の側面に接するように設けられて該容器3内のCVDガス材料1を冷却するためのペルチェ素子13、及び容器3に超音波振動を与えてCVDガス材料1をミスト化するための振動子14とを備えた恒温槽10から構成されている。一方、ミスト化したCVDガス材料1をガス化する手段は、内部に複数のフィルタ23で仕切られた空洞を有し、該空洞の周辺にヒータ21及び熱電対22を配した気化器20で構成されている。

【0028】そして、気化器20と反応容器100との間は配管4により、また、容器3と気化器20との間は、バルブ5を介設した配管4によりそれぞれ接続されている。これらの配管4及びバルブ5には、図示しない熱電対及びヒータが設けられており、熱電対12及び22、ヒータ21、ペルチェ素子13、振動子14と共に図示しない制御部に接続されている。フィルタ23は配管4を介して気化器20内に導入されたミスト7を捕らえ、それをヒータ21により加熱してガス(蒸気)化するためのものである。このため、金網あるいは金属粒子の焼結体等で構成されたものが好適であるが、これに限らず、例えば、多数の穴あるいはスリットを設けた金属板を複数枚並べて用いても良く、さらに、これらの間に金属球や金属ウール等を充填する構成にしても良い。

【0029】次に、本実施例における反応容器100へのガス導入手順を説明する。ペルチェ素子13に対しては常に通電して容器3を冷却し、ガス材料1の保管温度を0℃ないしそれ以下の低温状態に維持する。この状態で配管4、バルブ5及び気化器20にそれぞれ設けた各ヒータ

に通電を開始し、所定温度域まで加熱する。所定温度域に達したならば、振動子14に通電を開始して容器3に10~100kHz程度の振動を加える。加振された容器3内のCVDガス材料1は、ミスト7となって液面より容器3中に浮遊するようになる。次いで、バルブ5を開いて浮遊するミスト7を気化器20内に導入する。導入されたミスト7は、気化器20内がヒータ21によりフィルタ23を含めて加熱されているため、気化器20の内壁及び各フィルタ23に接することによりガス化しCVDガス2となった後、配管4を介して反応容器100内に送られて成膜処理に供せられる。

【0030】成膜処理終了後は、バルブ5を閉じ、振動子14への通電を停止する。この状態で反応容器100および気化器20内よりCVDガス2を暫時排気した後、前記各ヒータへの通電を停止する。これにより、容器3内のミスト7は再液化して液中に戻され、前記低温の保管状態となる。

【0031】なお、前記成膜終了後の排気が不十分の場合は、バルブ5以降の気化器20側の配管4及び気化器20内に、CVDガス2及びミスト7が再液化して残留し、次の成膜プロセスに悪影響を与えるが、このような場合には、気化器20と反応容器100との間の配管4に図1に鎖線で示すバルブ6を設け、該バルブ6とバルブ5との間の配管4または気化器20に排気手段を設ける構成にして再液化を防止するか、あるいは、気化器20におけるヒータ21をペルチェ素子に変える構成にし、該ペルチェ素子の極性をCVDガス供給時には加熱状態にし、成膜終了後はその極性を切り換えて冷却状態とし、この加熱・冷却の切り換えにより配管4及び気化器20内に残留したCVDガス材料1の劣化を抑制するようにしても良い。この際にも上記バルブ6を設ける。

【0032】上記第1の実施例においては、CVDガス2のみを反応容器100内に供給することについて述べたが、不活性ガス等をキャリアリングガスとして、容器3内あるいは気化器20内あるいは気化器20とバルブ5との間の配管4内に導入し、該導入したキャリアリングガスとCVDガス2とを混合して反応容器100内に供給しても良い。なお、その場合には前記従来例と同様に、キャリアリングガスの導入配管及びその流量調整の可能なバルブ(もしくは質量流量コントローラ)を設ける。また、振動子14への通電電流あるいはCVDガス材料1の液面からの反射波等をモニタする手段を設けることにより、CVDガス材料1の残量を検知することが可能となる。

【0033】上述の如く、第1の実施例は、CVDガス材料1の保管部とCVDガス発生部とが分離され、ガス材料保管部の容器3内は常に低温に維持され、該保管部よりミスト化してCVDガス発生部に導入したCVDガス材料1のみを気化せしめる構成としたため、温度によるCVDガス材料1の劣化を防止することができる。このため、多量のガス材料1を充填しておくことが可能と

なるため、CVDガス供給装置として長時間の使用が可能となり、容器3の交換頻度を低減することができる。

【0034】つぎに図2(a)および図2(b)のA-A断面図である図2(b)は、上記第1の実施例における容器3の内周面および底面に、フィン状の突起35a及び35bを設けた変形例である。この例では、CVDガス材料1と容器3との接触面積が大きくなることから熱の伝達効率が良くなり、所定温度までの加熱・冷却時間を短縮することができる。なお、この突起の形状は、フィン状に限らず柱状でも良い。

【0035】さらに図3は、上記第1の実施例における容器3の側壁および底部を、波形状に形成した変形例である。図に示すように、前記波形状に合わせて整形したペルチェ素子13、振動子14等を設けることで、熱や力の伝達効率が向上する。なお、上記した例は、いずれも容器3の冷却にペルチェ素子13を用いたが、ペルチェ素子13に変えて例えば、図1に示すペルチェ素子13を設けた場所に、同心円状あるいはスパイラル状の配管を設ける構成にし、或いは容器3の側壁を二重化した構成とし、それらの内部に液体窒素、アンモニア、冷水、等の各種冷媒を導入して冷却するようにしても良い。

【0036】つぎに、本発明の第2の実施例を図4を参照して説明する。図4はCVDガス供給装置の全体構成説明図である。図中、図1ないし図3と同符号のものは、同じものまたは同機能のものを示す。

【0037】本実施例は、前記第1の実施例における気化器20を使用しない簡易型のCVDガス供給装置の例である。

【0038】図4に示すように、本実施例のCVDガス供給装置は、CVDガス材料1を収納する容器3と、該容器3を加熱・冷却するための恒温槽10とにより構成される。そして、容器3と反応容器100との間には、該反応容器100内にCVDガス2を導入するための取り出し用の配管4がバルブ5を介して接続されている。また、恒温槽10には、容器3の直下に該容器3を加熱するためのヒータ11及び容器3の温度をモニタするための熱電対12、容器3の側面に接する様にペルチェ素子13が設けられている。これらのヒータ11、熱電対12、ペルチェ素子13は、いずれも図示していない制御部に接続されている。また、図示していないが、配管4及びバルブ5にもヒータ及び熱電対を設けてあり、同様に制御部に接続されている。

【0039】次に、本実施例を用いたCVDガス供給について述べる。まず、ペルチェ素子13への通電を停止して容器3の冷却、すなわち、CVDガス材料1の冷却を止める。次いで、ヒータ11への通電を開始し、容器3を所定温度域まで加熱する。この時、配管4及びバルブ5も同様に加熱する。容器3、配管4及びバルブ5が所定温度域に達したならば、バルブ5を開いてCVDガス2を反応容器100内に導入し、成膜処理を行う。

【0040】成膜処理中における反応容器100内でのCVDガス2の供給は、ノズルを用いて試料の局所に供給するか、あるいは配管4の接続口の近くに拡散板等を設けて反応容器100全体にCVDガス2を供給する等、成膜の目的に応じて選択・構成して行われる。また、反応容器100内においては、CVDガス2を流しながら成膜を行っても、或いは反応容器100中にCVDガス2を閉じ込めた状態で成膜を行っても良い。

【0041】上記成膜処理は、CVDガス2雰囲気中でヒータあるいは赤外線照射により試料を全面あるいは局所加熱して行う熱CVD、あるいは各種レーザ光の何れかあるいはそれらを組み合わせ用いたレーザCVD、あるいは電子ビームやイオンビームを用いたエネルギービームCVD、あるいはCVDガス2雰囲気中でプラズマを発生させてCVDガスを分解せしめるプラズマCVD、等の何れかにより処理される。

【0042】成膜処理終了後は、バルブ5を閉じ、ヒータ11への通電を停止して容器3、配管4及びバルブ5の加熱を停止する。次いで、ペルチェ素子13への通電を再開して容器3をCVDガス材料1の保管温度まで冷却する。

【0043】ここで用い得るCVDガス材料1としては、 $\text{Au}(\text{CH}_3)_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ 、 $\text{Au}(\text{CH}_3)_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{F})_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Au}(\text{CH}_3)_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{F})_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Pt}(\text{PF}_6)_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{F})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{SiCH}=\text{CH}_2$ 等の何れかで、液体でも固体（粉体）でも使用可能である。例えば、 $\text{Au}(\text{CH}_3)_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{F})_2$ を用いた場合、容器3を35～40℃に加熱することで133Pa程度の蒸気圧が得られ、更に65～70℃に加熱することにより1330Pa程度の蒸気圧を得ることができる。従って、用途に応じてCVDガス供給時の容器3の加熱温度を決定すれば良い。その際、配管4及びバルブ5の加熱温度は容器3の加熱温度より5℃程度高めておくことで、配管4及びバルブ5内でのCVDガス材料1の再液化及び再結晶化を防止することができる。

【0044】一方、上記CVDガス材料1の容器3における保管温度については、前述したようにできるだけ低温にすることが望ましいが、上記のとおりペルチェ素子13を使用したことにより、容器3を0℃以下に容易に冷却することが可能である。

【0045】上記実施例においては、CVDガス2のみを反応容器100内に供給する手段について述べたが、不活性ガス等をキャリアガスとして容器3内に導入し、該キャリアガスとCVDガス2とを混合して反応容器100内に供給しても良い。その場合には、従来例と同様にキャリアガスの導入配管及び流量調整が可能なバルブ（もしくは質量流量コントローラ）を容器3に設ける必要がある。

【0046】以上の如く、CVDガス2の反応容器100内への供給時以外は、CVDガス材料1を容器3にて低

温に維持しているため、従来例で述べたような温度による劣化は大幅に抑制される。また、ヒータ11に対しても上記ペルチェ素子13のような冷却手段を設けておくことにより、容器3の加熱停止、すなわち、ヒータ11への通電停止と同時に該ヒータ11の冷却手段を動作させることが可能になり、その結果ヒータ11の余熱を急速に除去することができ、CVDガス材料1の劣化抑制をさらに向上させることができる。さらに、上記実施例では容器3の加熱手段にヒータ11を用いているが、該ヒータ11に変えてペルチェ素子を用いても良い。これはペルチェ素子が、通電の極性を反転させると吸熱状態にあった側が発熱状態に変わる性質を利用するもので、通電の極性の切り換えのみで加熱・冷却が可能となり、各ペルチェ素子13への通電を制御することにより容器3の温度分布の制御等が容易に可能となる。

【0047】なお、前記第1の実施例において説明した図2および図3に示す構成は、本実施例においてもそのまま適用可能である。

【0048】次に、本発明の第3の実施例を図5を参照して説明する。本実施例の具体的な適用例としては、前記従来技術で述べたような、CVDガス雰囲気中において集束したレーザ光あるいはイオンビーム等のエネルギービームを照射し、半導体等の上に局所成膜を行うCVD装置が挙げられる。このようなCVD装置は、大面積成膜を行う一般的なCVD装置が使用する量ほどのCVDガスを消費しないため、比較的少量（例えば、数グラム）のCVDガス材料を充填しておいても実用上の問題は生じない。

【0049】ここで用いるCVDガス材料1は、固体あるいは液体状の何れでもよいが、このガス材料1の比較的少量を不活性ガス等の雰囲気中で市販のガラスアンプルに封入したものが使用される。ガラスアンプルは、注射用アンプルのサイズが各種あるように自由にサイズを選定することができるため、ガラスアンプルに充填するCVDガス材料1の容量は、前記局所成膜の長さ、量等の規模に応じて任意に設定可能である。このため、温度によるCVDガス材料1の品質劣化が生ずる前に該ガス材料1を全量消費することで、ガス材料1の長時間の保管が不要となることから材料保管に対する温度環境の配慮を不要とすることができる。なお、CVDガス材料1を封入したガラスアンプルは、成膜作業開始前まで0℃以下にて保管しておく。

【0050】図5において、チャンバ50の上部には、途中にネジ部を有するシャフト52を介し、ガラスアンプル31を開封するための先端にテーパを有する開封子51を接続したツマミ53が設けられており、該ツマミ53を回転させることで開封子51が上下する。また、下部にはガラスアンプル31を収納する収納容器55がナット56により固定されるようになっている。シャフト52とチャンバ50との間、及び収納容器55とチャンバ50との間には、Oリング



54、57を配設してガスのリークを防止している。また、チャンバ50の一方の側面は、バルブ5 aを介設した配管4 aにて図示しない反応容器と接続されており、該配管4 aのチャンバ50とバルブ5 aとの間には、リークバルブ5 bを介設した配管4 bが接続されて不活性ガス等のボンベに接続されている。チャンバ50の他方の側面は、バルブ5 cを介設した排気管4 cにて図示しない真空ポンプ及び除害装置等から構成される排気手段に接続されている。排気管4 cには、ガスのリーク時あるいはCVDガス供給時のチャンバ50内の圧力をモニタするための真空計59が設けられている。そして、チャンバ50の上記両側面のポート部には、ガラスアンプル31の破片等の異物の浸入防止のためのフィルタ58が設けられている。

【0051】次に、本実施例のCVDガス供給手順について述べる。まず、バルブ5 a及び5 cを閉じ、その状態でリークバルブ5 bを開き、チャンバ50に不活性ガス等のリークガスを該チャンバ50内が略大気圧になるまで導入する。次に、ナット56を緩めて収納容器55を外し、その中にCVDガス材料1を封入したガラスアンプル31を納め、再びチャンバ50下部に収納容器55を固定する。次いで、リークバルブ5 bを閉じ、バルブ5 cを開いてチャンバ55内を排気する。該排気によりチャンバ55内が所定の圧力に達したならばバルブ5 cを閉じ、ツマミ53を回してガラスアンプル31の上部に開封子51を押圧し、くびれ部を破壊して開封する。この場合、ガラスアンプル31のくびれ部に予め傷を付けておくと開封時に破片を少なくすることができる。該開封後、一定時間あるいは所定の圧力に達するまでバルブ5 cを開きガラスアンプル31内に封入されていた雰囲気ガスを排気する。この時、CVDガス材料1から発生したCVDガスも同時に排気されるが、量が少なく特に問題は無い。次に、バルブ5 aを開き配管4 aを介して図示しない反応容器内にCVDガスを供給し成膜処理を行う。

【0052】成膜処理終了後は、一旦バルブ5 aを閉じ、次の成膜処理までCVDガス供給を遮断する。そして、次のCVDガス供給時には、バルブ5 aを開くだけでCVDガスを供給することができる。このようにしてガラスアンプル31内のCVDガス材料1を全て使い終えたならば、チャンバ50内が略大気圧になるまでリークバルブ5 bを開きリークガスをチャンバ50内に導入する。ついでナット56を緩めて収納容器55を外し、空になったガラスアンプル31とその破片とを取り出し、新たなガラスアンプル31を収納して以後は、上記手順を繰り返す。

【0053】上述の第3の実施例では、CVDガス材料1の品質劣化前に使いきるだけの量をガラスアンプル31に充填したものをを用いているが、CVDガス材料1を充填する容器はガラスアンプル31に限定することなく他の小口容器を用いても良い。

【0054】つぎに、図6を参照して本発明の第4の実施例を説明する。本実施例は、CVDガス材料1を充填

する容器を除いては、前記第3の実施例とほぼ同じ構成で、少量のCVDガス材料1を使用する例である。図中、図5と同符号のものは同じものまたは同機能のものを示す。

【0055】以下、第3の実施例と異なっている部分のみにについて説明する。図において、小口容器32は前記ガラスアンプル31に代わるCVDガス材料1の収納容器で、容器本体と、各種ゴム、フッ素樹脂、シリコン樹脂等の軟性材料、あるいは、ガラス、セラミック等の脆性材料からなる中ブタ33と、中央に開口を有するスクリーキャップ34とにより構成されている。そして、中ブタ33をスクリーキャップ34で容器本体に固定することにより、容器本体内に納めたCVDガス材料1を封止している。

【0056】ここで、脆性材料から成る中ブタ33を用いる場合には、中ブタ33からのガス材料1のリークを防止するため、中ブタ33と容器本体上面との間に図示しないOリング等を設ける必要がある。開封子51は、その先端部を中ブタ33に貫通させるか、あるいは上記第3の実施例と同様に中ブタ33を破壊することで、その密封状態を開封する。一方、上記中ブタ33が軟性材料の場合には、中ブタ33に容易に突き刺すことができるように図示の如く先端部分を鋭利に形成したT字形配管を用いる。中ブタ33が脆性材料の場合には、上記第3の実施例に示したものと同一のもの、あるいは先端が半球形状のものを用いる。このような開封子51は、ツマミ53を回すことでシャフト52に設けたネジにより、チャンバ50内を上下に移動する。

【0057】次に、本実施例によるCVDガスの供給手順を説明する。固体あるいは液体のCVDガス材料1を不活性ガス等の雰囲気中であらかじめ封入しておいた小口容器32をチャンバ50下部に固定後、バルブ5 cを開いてチャンバ50内を排気する。チャンバ50内が所定の圧力に達したならばバルブ5 cを閉じ、ツマミ53を回して小口容器32の中ブタ33に開封子51を突き刺し、開封する。該開封後、一定時間あるいは所定の圧力に達するまでバルブ5 cを開いて小口容器32内に入っていた封入時の雰囲気ガスを排気する。この時、CVDガス材料1から発生したCVDガスも同時に排気されるが、この場合も量が少なく特に問題は無い。次に、バルブ5 aを開き配管4 aを介して図示しない反応容器内にCVDガスを供給し成膜処理を行う。

【0058】成膜処理終了後は、一旦バルブ5 aを閉じ、次の成膜処理までCVDガス供給を遮断する。そして、次のCVDガス供給時には、バルブ5 aを開くだけでCVDガスを供給することができる。このようにして小口容器32内のCVDガス材料1を全て使い終えたならば、チャンバ50内が略大気圧になるまでリークバルブ5 bを開きリークガスをチャンバ50内に導入する。ついでナット56を緩めて小口容器32を取外し、空になった小口

容器32を新たな小口容器32と交換して以後は、上記手順を繰り返す。

【0059】上述の第3および第4の実施例は、CVDガスのみを反応容器内に供給する例を説明したが、前記第1および第2の実施例と同様に、不活性ガス等をキャリアリングガスとしてチャンバ50内に導入し、キャリアリングガスとCVDガスとを混合して反応容器内に供給することも可能である。その場合には、上記リークバルブ5bを流量調整が可能なバルブ(もしくは質量流量コントローラ)に替えるとともに、リークガスをキャリアリングガスとしても用い得るガスに変更する。

【0060】また、CVDガスの供給量を増すため高い供給圧が必要な場合は、チャンバ50、ガラスアンプル31、小口容器32、配管4a、バルブ5a等に、前記第2の実施例の如きヒータ及び熱電対を設けるか、あるいは前記第1の実施例の如き加振手段及び気化器20を設けることで対処できる。さらに、配管4aをマニホールド化して複数本を並列に配置し、それら各配管4aとチャンバ50とをバルブを介して接続し、CVDガス供給源の複数化を図る構成にしてもよい。これにより、反応容器へのCVDガスの導入時間及び容器交換時間の短縮が図れるほか、CVDガス供給ラインの切り換えにより成膜作業を中断することなく行うことができる。

【0061】また、前記第3の実施例における収納容器55、または本実施例における小口容器32において、その底面あるいは側壁等の一部あるいは全面にガラス等から成る透明体部を設けておくことにより、CVDガス材料1の残量を視認することが可能となる。但し、光に対しても不安定なCVDガス材料1を充填した場合には、前記透明体部に開閉可能な遮光カバー等を設ける。このガス材料1の残量視認の構成は、前記第1および第2の実施例に対しても適用可能で、その場合には、容器3を収納する恒温槽10にも残量視認用の窓を設ける。

【0062】上記第3および第4の実施例は、CVDガス材料の劣化が生ずる前に、ほぼ全量消費可能な少量のCVDガス材料を容器(ガラスアンプル31または小口容

器32)内に封入し、該容器を大気から隔離した状態で開封する構成としたため、特に材料保管に対する温度上の配慮を不要とするほか、CVDガス材料の封入容器の交換を容易且つ短時間に行うことができる。

【0063】尚、本発明は、上述のCVDガス材料のみならず、温度に対して不安定なエッチングガスあるいはドーピングガス等のプロセスガス材料にも適用可能である。

【0064】

10 【発明の効果】以上述べた如く本発明によれば、少なくともCVDガス供給時以外のCVDガス材料は低温状態にあるため、温度による材料の劣化を抑制することができ、温度に対して不安定なCVDガス材料を、その品質を劣化させることなく安定して供給し得る効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例のCVDガス供給装置の全体構成説明図である。

20 【図2】図1のCVDガス材料を収納する容器の変形例を示す図である。

【図3】図1のCVDガス材料を収納する容器の他の変形例を示す図である。

【図4】本発明の第2の実施例のCVDガス供給装置の全体構成説明図である。

【図5】本発明の第3の実施例のCVDガス供給装置の全体構成説明図である。

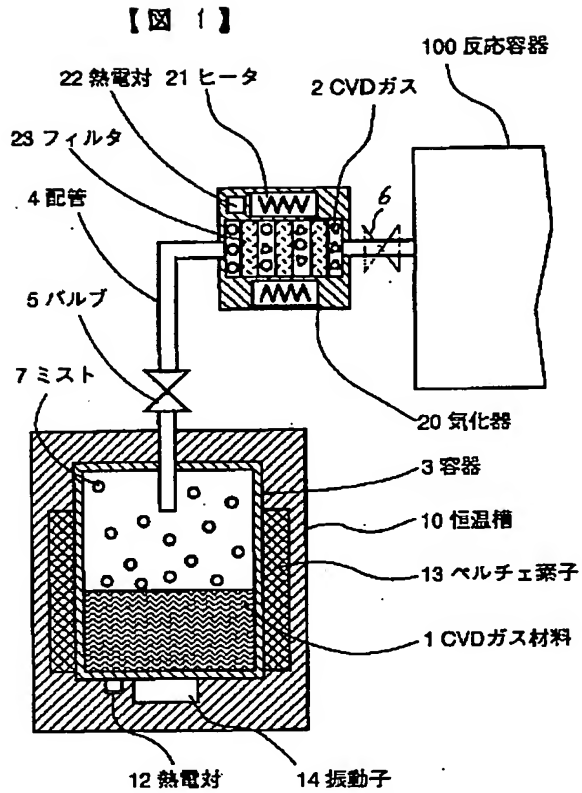
【図6】本発明の第4の実施例のCVDガス供給装置の全体構成説明図である。

【符号の説明】

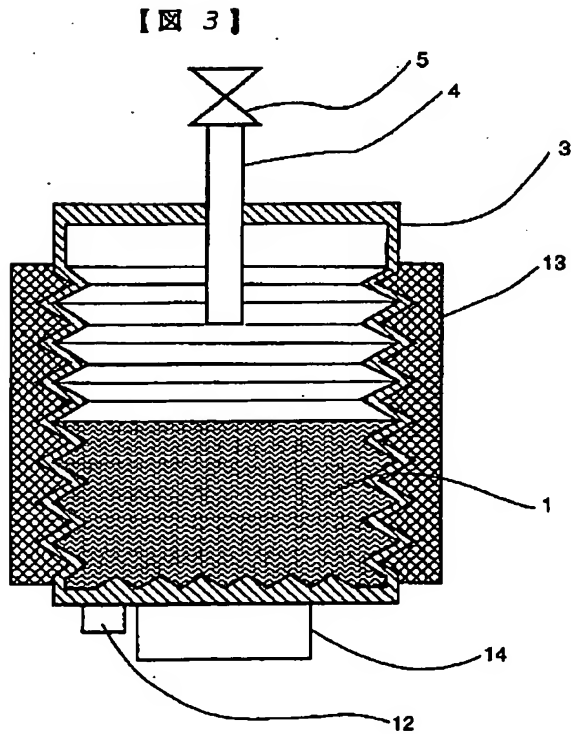
30 1…CVDガス材料、2…CVDガス、3…容器、4…配管、5、6…バルブ、7…ミスト、10…恒温槽、11…ヒータ、12…熱電対、13…ペルチェ素子、14…振動子、20…気化器、21…ヒータ、22…熱電対、23…フィルタ、31…ガラスアンプル、32…小口容器、33…中ブタ、34…スクリュキャップ、35a、35b…フィン状突起、50…チャンバ、51…開封子、58…フィルタ、59…真空計。



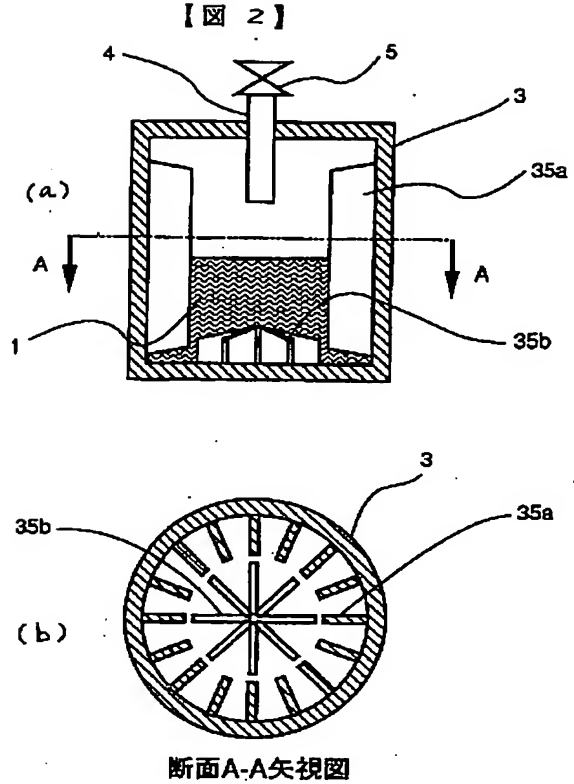
【図 1】



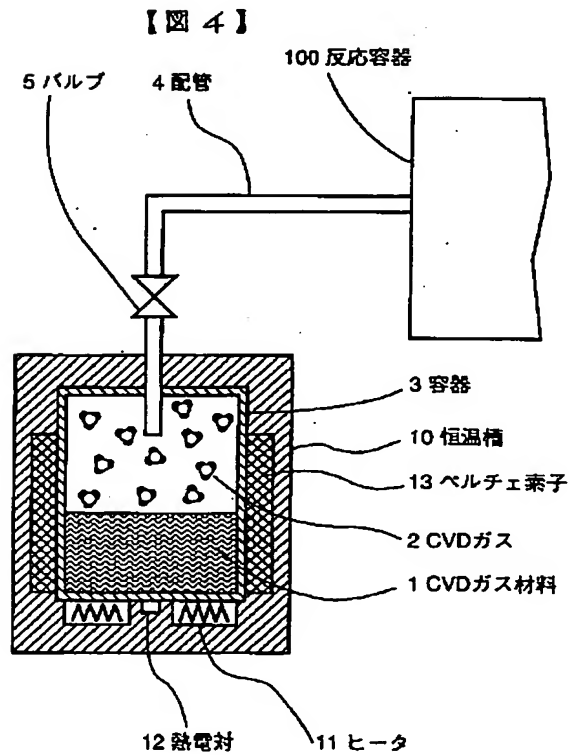
【図 3】



【図 2】

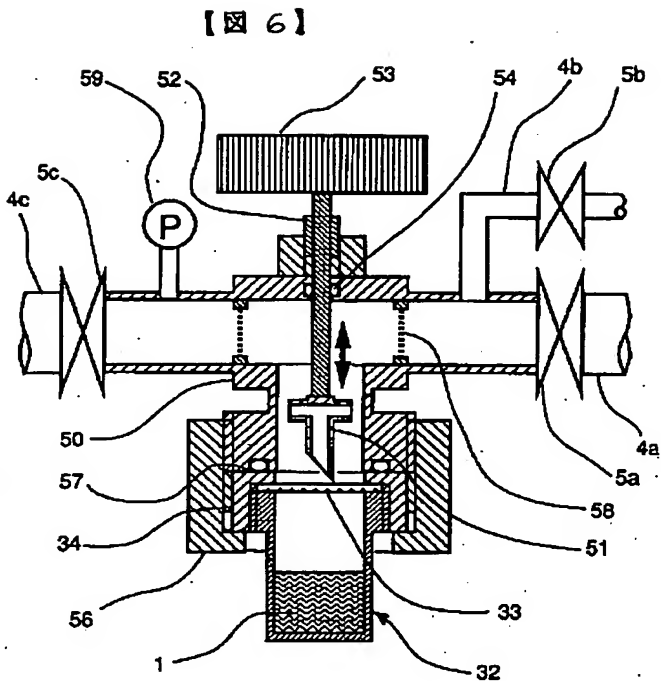
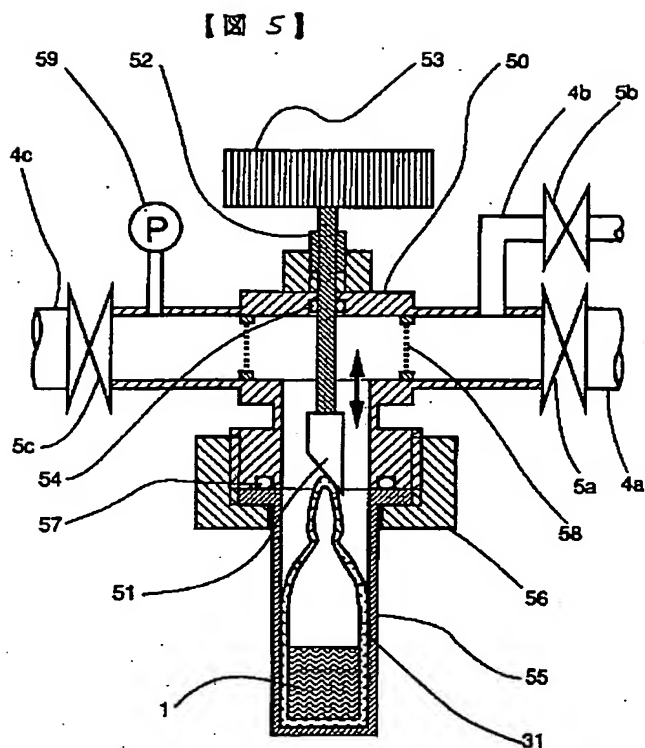


【図 4】



【図 5】

【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 河路 幹規  
東京都青梅市今井2326番地 株式会社日立  
製作所デバイス開発センタ内

(72)発明者 山田 利夫  
東京都青梅市今井2326番地 株式会社日立  
製作所デバイス開発センタ内